

HOME PATENTWEB TRADEMARKWEB WHAT'S NEW PRODUCTS & SERVICES ABOUT MICROPATENT



MicroPatent's Patent Index Database: Record 1 of 2 [Individual Record of JP60109537A]

Order This Patent

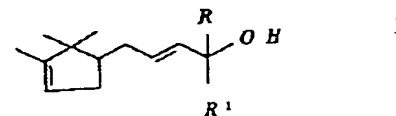
Family Member(s)

JP60109537A ☐ 19850615 FullText

Title: (ENG) CYCLOPENTENE DERIVATIVE

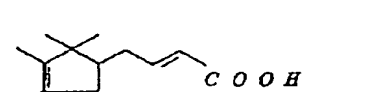
Abstract: (ENG)

NEW MATERIAL: A cyclopentene derivative shown by the formula I (R and R<sup>1</sup> are H, CH<sub>3</sub>, or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).



EXAMPLE: 4-(2,2,3-Trimethylcyclopenta-3-en-1-yl)-2-butene-1-ol.

USE: Useful as a modifier for imparting durable fragrance and flavor. Having fragrance and flavor like natural sandalwood, showing sweet, mild, and natural fragrance of good body. Useful as a fragrant component for various foods and drinks, cosmetic, health and hygiene, drugs, etc. Miscible well with other synthetic perfume, natural perfume, etc.



PREPARATION: For example, 4-(2,2,3-trimethyl- cyclopenta-3-en-1-yl)-2-butenic acid shown by the formula II is reacted with a reducing agent such as aluminum lithium hydroxide, etc. at about 0W80°C in an organic solvent, to give the example compound in a compound shown by the formula.

Application Number: JP 21623783 A

Application (Filing) Date: 19831118

Priority Data: JP 21623783 19831118 A X;

Inventor(s): FURUHATA AKEMICHI ; NAKAMURA TETSUYA ; KOJIYOU KUNIO

Assignee/Applicant/Grantee: HASEGAWA T CO LTD

IPC (International Class): C07C03312; A61K00746

Patents Citing This One (2):

- US5326748A 19940705 FIRMENICH & CIE  
CH  
Cyclic alcohols and their use as  
perfuming ingredients
- WO2004029033A1 20040408 TANAKA SAKUYA JP;  
ASADA TAKAHIRO JP; FUKUDA  
KAZUYUKI JP; KAO CORP JP  
VALEROLACTONE COMPOUNDS  
AND PERFUME COMPOSITION

Legal Status: There is no Legal Status information available for this patent



Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-109537

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月15日

C 07 C 33/12  
// A 61 K 7/46

7457-4H  
6675-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 シクロペンテン誘導体

⑯ 特 願 昭58-216237

⑰ 出 願 昭58(1983)11月18日

⑱ 発 明 者 古 幡 明 道 横浜市旭区若葉台2-18-608

⑲ 発 明 者 中 村 哲 也 川崎市幸区鹿島田135

⑲ 発 明 者 湖 上 国 雄 町田市能ヶ谷655-11

⑳ 出 願 人 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町四丁目九番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

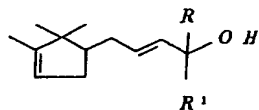
明 細 書

1 発明の名称

シクロペンテン誘導体

2 特許請求の範囲

1. 下記式(I)



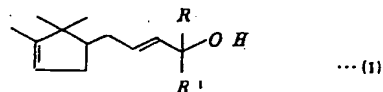
但し式中、 $R$ および $R'$ は、それぞれ、水素原子及び $C_1 \sim C_4$ アルキル基よりなる群からえられた基を示す、

で表わされるシクロペンテン誘導体。

8 発明の詳細な説明

本発明は、香料物質として有用な従来公知文献に未記載のシクロペンテン誘導体に関する。本発明はまた、該新規化合物の製法ならびに利用にも関する。

更に詳しくは、本発明は下記式(II)



但し式中、 $R$ および $R'$ は、それぞれ、水素原子及び $C_1 \sim C_4$ アルキル基よりなる群からえられた基を示す、

で表わされるシクロペンテン誘導体に関する。

本発明者等は、香料物質として有用なシクロペンテン誘導体の開発研究を行ってきた。その結果、上記式(II)で表わされる新規化合物が容易に合成できること、更に、該式(II)化合物が天然のサンダウッド様のスイートでマイルドな木様調香気を有し且つ優れた持続性を示す化合物であつて、他の合成香料、天然香料と良く調和し、たとえば飲食品(嗜好品を含む)、化粧品類、保健・衛生、医薬品類などの広い分野に於いて、優れた持続性香気

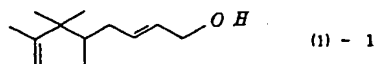
香味賦与乃至変調剤として極めて有用で且つユニークな成分であることを発見した。

従つて本発明の目的は、従来文献未記載の前記式(1)化合物及びその製法を提供するにある。

本発明の他の目的は、前記式(1)化合物を有効成分として含有する持続性香気香味賦与乃至変調剤を提供するにある。

本発明の上記目的ならびに更に多くの他の目的ならびに利点は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

本発明の従来文献未記載の新規物質中、上記式(1)化合物に包含される下記式(1)-1



で表わされる4-(2,2,8-トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-2-ブテノ-

ルキル基である、

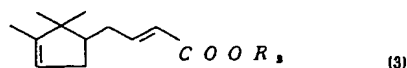
で表わされる従来文献未記載の新規化合物は、例えば、市場で容易に入手できる前記式(5)で表わされる4-(2,2,8-トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-2-ブテン酸と、例えば、下記式(4)



但し式中、 $R_2$ は $C_1 \sim C_8$ のアルキル(分枝していても良い)又は $C_2 \sim C_8$ の

アルケニル基を示す、

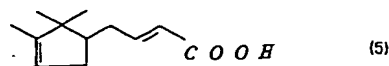
で表わされるアルコール類とを、酸の存在下にエステル反応させて下記式(3)



但し式中、 $R_2$ は上記したと同義

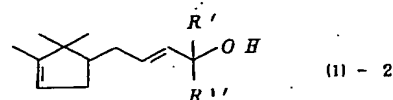
で表わされる4-(2,2,8-トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-2-ブテン酸

は、例えば市場で容易に入手できる下記式(5)



で表わされる4-(2,2,8-トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-2-ブテン酸を、例えば、水素化リチウムアルミニウムあるいは水素化ナトリウムアルミニウム等の加き還元剤により還元することにより容易に好収率、好純度で合成することができる。

又、上記式(1)化合物に包含される下記式(1)-2



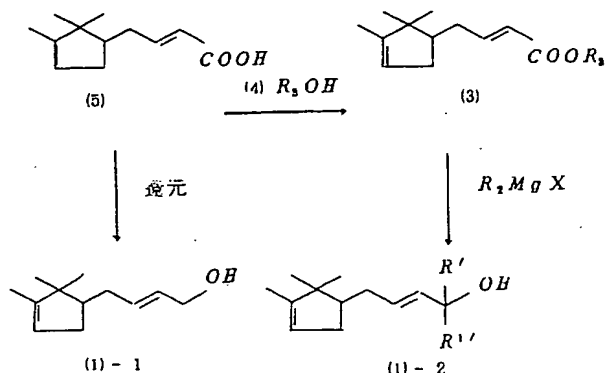
但し式中、 $R'$  および  $R''$  は、それぞれ炭原子及び $C_1 \sim C_2$ アルキル基(メチル基またはエチル基)を示し、且つ $R'$  および  $R''$  の少なくとも一方は $C_1 \sim C_2$ ア

-アルキル又は-アルケニルを形成せしめ、次いで該式(3)化合物を、例えば下記式(2)



但し式中、 $R_2$ は $C_1 \sim C_8$ アルキル基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示す、

で表わされるグリニヤール試薬と有機溶媒の存在下に接触せしめることにより容易に且つ好収率、好純度で合成することができる。上記反応を工程図で示すと下記のように表わすことができる。



本発明の上記題様について、式(11)-1化合物及び式(11)-2化合物の合成法について更に詳細に述べる。

式(11)-1化合物について。式(11)-1で表わされる4-(2,2,8-トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-2-ブテン-1-オールは、例えば市場で容易に入手できる前記式(5)4-(2,2,8-トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-2-ブテン酸を、有機溶媒の存在下に例えば水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウムアルミニウム等の如き還元剤で還元することにより得ることができる。反応は、例えば約0°〜約80℃程度の温度条件下で行うことができる。この際、有機溶媒中還元剤の系に式(5)化合物を例えば、約0.5〜約4時間の如き時間で徐々に加え、さらに、例えば約0.2〜約2時間反応させ、常法により、加水分解処理するのが好ま

シである。ロペンテニル)-2-ブテン酸アルキルを合成するには、例えば、市場で容易に入手できる上記式(5)4-(2,2,8-トリメチル-8-シクロペンテニル)-2-ブテン酸を、酸触媒の存在下に上記式(14)アルコール類と、例えば、約10℃〜約120℃程度の温度条件下で、例えば、約1〜約12時間接触せしめることにより容易に合成することができる。

上記反応の実施に際し、上記式(14)アルコール類の使用量は適宜に選択できるが、例えば、上記式(5)化合物1モルに対し、約1〜約20モル倍程度の使用量を例示することができる。又、使用する酸としては、例えば、植酸、リン酸、塩酸などの如き無機酸あるいはα-トルエンスルホン酸の如き有機酸を例示することができる。かかる酸の使用量は、適宜選択でき、例えば上記式(5)化合物に対し、例えば、約0.02〜約1重量倍程度の如き

しい。

上記反応の実施に際し、使用される有機溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ベンゼン、トルエン等を挙げることができる。その使用量は適宜に選択できるが、例えば、上記式(5)化合物に対し約5〜約20倍程度の使用量を例示することができる。水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウムアルミニウムの如き金属水素化物還元剤の使用量も適宜に選択できるが、たとえ、上記式(5)化合物に対し約0.5〜約1モル倍程度の使用量を例示することができる。反応終了後は、塩化アンモニウム水溶液あるいは希塩酸水溶液にて処理後、中和洗浄し、溶媒を回収後、蒸留することにより、好純度、好収率で、式(11)-1化合物を合成できる。

式(11)-2化合物について。前記題様において、式(3)の4-(2,2,8-トリメチル-8-シク

ロペンテニル)-2-ブテン酸を例示することができる。反応終了後は、常法により中和洗浄して好純度、好収率で容易に、式(3)化合物を合成できる。又、必要により減圧蒸留の如き手段で精製することもできる。上記式(14)のアルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノールの如きアルコール類を挙げることができる。又、上記で得られた上記式(3)化合物から上記式(11)-化合物2-メチル-5-(2,2,8-トリメチル-3-シクロペンタエン-1-イル)-8-ペンテン-2-オールを合成するには、例えば該式(3)化合物を有機溶媒中、上記式(12)R<sub>2</sub>MgXのグリニヤール試薬と例えば約-20〜約50℃程度の如き温度条件下で、例えば、約0.5〜約5時間程度の<sup>反応</sup>範囲で接触させてアルキル化することにより容易に得ることができる。

上記反応に於いて、上記式(12)のグリニヤール試

薬の使用量としては、例えば、上記式(3)化合物1モルに対し、約2～約4モル程度の使用量を例示することができる。又、上記反応に使用する有機溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ベンゼン、トルエンの如き溶媒を例示できる。これら有機溶媒の使用量には特別の制限はないが、例えば、上記式(3)化合物に対し、例えば、約2～約20重量倍程度の範囲で使用量を例示できる。上記式(2)のグリニヤール試薬  $R_2Mg \cdot X$  の  $X$  としては、塩素、臭素、ヨウ素などが例示できる。反応終了後は、必要により、例えば、減圧蒸留の如き精製手段を行うことができ、好純度、好収率で容易に式(1)-2化合物を合成することができる。

本発明の式(1)化合物は、従来文献未記載の新規化合物であり、天然のサンダウッド様香気を基調

(2, 2, 8 - トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-2-オール

ク様香気を伴った木様香気

上述のようにして製造できる上記式(1)シクロペンテン誘導体は、持続性香気香味賦与変調剤として有用であることが発見された。該式(1)化合物は、天然のサンダウッド様香気香味を有する木様香気香味を基調とする、例えば、木様、ムスク様、果実様、カンファア様の持続性香気香味を有し、且つマイルドでこくのある天然らしさを有し、特に各種の飲食品、化粧品類、保健・衛生・医薬品類などの香気乃至香味成分として優れた持続性及びユニークな香気香味を有する。

より具体的に、式(1)のシクロペンテン誘導体

とする場合にムスク様香気を伴った木様調香気を有している。具体例を示すと、下記の様な香気の特徴を有している。

(A) 4-(2, 2, 8 - トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-2-オール

僅かにカンファア様、ムスク様香気を伴った木様香気

(B) 2-メチル-5-(2, 2, 8 - トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-8-ペンテン-2-オール

僅かにムスク様香気を伴った木様香気

(C) 8-エチル-6-僅かに土壌乃至ムス

を、例えば、合成単品香料の1種以上に配合すると新規な各種の持続性香気香味賦与乃至変調剤が調製できる。また例えばベルガモット油、レモン油、セラニウム油、マンダリン油、ラベンダー油などの合成精油に配合すると天然精油が本来有するマイルドでこくのある新規な持続性香気香味賦与乃至変調剤が調製できる。更に例えば、オレンジ油、ライム油、レモン油、グレープフルーツ油、オークモス油、シトロネラ油、ペチパー油、シナモン油、パチヨリー油、タイム油、クローブ油、ベルガモット油、ローズ油などの如き天然精油に対しても良く調和し、その精油の特徴を強調した新規な持続性香気香味賦与乃至変調剤を調製することができる。

更に又、天然香料および合成単品香料のうち、二種以上を調合した調合香料例えば、ローズ、ジャスミン、リラ、モクセイ、カーネーション、ミ

ユーゲのシングルフローラル（単一花香調）やそれらの複合したフローラルブーケやこれらにグリーンノート、スパイシーノートまたはアルデヒドノートを加えたモダンフローラルブーケあるいはオリエンタルブーケなどのごときフレグランス組成物、又ストロベリー、レモン、~~パイナップル~~、オレンジ、グレープフルーツ、アツプル、パイナップルなどの如きフレーバー組成物に配合すると、マイルドでこくのある天然らしさがあり、且つ持続性の強調された新規な香気香味賦与乃至変調剤を得ることができる。

前記式(II)のシクロペンテン誘導体の配合量は、その目的及び配合される香気香味賦与乃至変調剤によつても異なるが、例えば、全体の約0.001〜約20重量%程度の範囲を例示することができる。

斯くして、本発明によれば式(II)のシクロペンテン誘導体を有効成分としてなる持続性香気香味賦

類、ボマード、その他の毛髪用化粧品基剤；オシロイ、口紅、その他の化粧用基材や化粧用洗剤類添加剤などに、そのユニークな香気を賦与できる適当量を配合した化粧品類が提供できる。更に又、洗濯用洗剤類、消毒用洗剤類、防臭洗剤類その他各種の保健・衛生用洗剤類；歯みがき、ティシュー、トイレットペーパーなどの各種の保健・衛生材料類；医薬品の服用を容易にするための嚙味、賦香剤など保健・衛生・医薬品類に、そのユニークな香味を賦与できる適当量を配合もしくは施用した保健・衛生・医薬品類を提供できる。

以下に実施例を掲げて、本発明の式(II)化合物の製造例及び利用例についての数値用を、更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

4-(2,2,8-トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-2-ブテン-1-オール

与乃至変調剤もしくは強化剤を利用して、式(II)のシクロペンテン誘導体を香気成分として含有することを特徴とする飲食品類、式(II)のシクロペンテン誘導体を香気成分として含有することを特徴とする化粧品類、式(II)のシクロペンテン誘導体を香気香味成分として含有することを特徴とする保健、衛生、医薬品類を提供することができる。

例えば、果汁飲料類、果実酒類、乳飲料類、炭酸飲料の如き飲料類；アイスクリーム類、シャーベット類、アイスキャンデー類の如き冷菓類；和洋菓子類、ジャム類、チューインガム類、パン類、コーヒー、ココア、紅茶、お茶の如き嗜好品類；和風スープ類、洋風スープ類の如きスープ類；風味調味料、各種インスタント飲料乃至食品類、各種スナック食品類などに、そのユニークな香気香味賦与できる適当量を配合した飲食物類を提供できる。又例えば、シャンプー類、ヘアクリーム

#### (II)-1の合成。

塩化カルシウム管のついた冷却管と温度計および滴下ロートをつけた反応フラスコに乾燥ジエチルエーテル800ml、リチウムアルミニウムヒドリド7.6g(0.2モル)を仕込み、室温下滴下ロートより、4-(2,2,8-トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-2-ブテン酸51.7g(0.27モル)を約1時間にて滴下する。滴下すると反応熱により、エーテルが還流を始めるので、還流が激しすぎないように滴下速度を調整する。滴下終了後更に1時間反応し、次に水冷却、飽和塩化アンモニウム水溶液200mlを徐々に加え30分攪拌後下層除去し、水洗、エーテル回収後減圧蒸留し、90〜91℃/2mmHg留分として46.2gの目的化合物を得た。収率は95%であった。

## 実施例 2

4 - ( 2 , 2 , 3 - トリメチルシクロペンタ - 8 - エン - 1 - イル ) - 2 - ブテン酸メチル (3) の合成。

反応フラスコにメタノール 100 g、硫酸 40 g および 4 - ( 2 , 2 , 3 - メリメチルシクロペンタ - 8 - エン - 1 - イル ) - 2 - ブテン酸 97 g ( 0.5 モル ) を仕込み、メタノール回流下 8 時間反応する。次に窒素流冷却後氷水にかけ、エーテル抽出 2 回し、エーテル層を水洗、重ソー水洗、水洗後エーテル回収し、減圧蒸留することにより、95 ~ 95 °C / 2 mm Hg 留分として 100 g の目的化合物を得た。収率は 95 % であった。

## 実施例 8

2 - メチル - 5 - ( 2 , 2 , 3 - トリメチルシクロペンタ - 8 - エン - 1 - イル ) - 8 - ペンテン - 2 - オール、(I) - 2 の合成。

実施例 8 で用いたヨウ化メチルの代りに臭化エチルを用いた他は、実施例 8 と同一方法により、沸点 115 ~ 117 °C / 2 mm Hg 留分として 18 g の目的化合物を得た。収率は 76 % であった。

## 実施例 5

リラタイプの香気組成物を下記の各成分 (重量部) で混合することによつて製造した。

フェニルエチルアセテート	10
シンナミクアルコール	40
ターピネオール	180
シクラメンアルデヒド	10
ヘリオトロピン	50
シ <sup>ナ</sup> ミルアセテート	10
カーネーション	20
リナロール	80
インドール	2
ステイラックスレジノイド	80

無水エーテル 50 ml にマグネシウム片 5.5 g

( 0.23 モル ) を加え、次にヨウ化メチル 81 g ( 0.22 モル ) : エーテル 50 ml の混合液を反応系によりゆるやかにエーテルが逆流する速度で滴下する。80 分反応後、実施例 2 で得られたエステル 21 g ( 0.10 モル ) ・エーテル 50 ml の混合液を 80 分 85 °C にて滴下し更に 80 分反応する。反応液は塩化アンモニウム水溶液にて分解後、水洗、エーテル回収した後、減圧蒸留し 105 ~ 106 °C / 8 mm Hg 留分として 17 g の目的化合物を得た。105 ~ 106 °C / 8 mm Hg 留分として 17 g の目的化合物を得た。収率は 82 % であった。

## 実施例 4

8 - エチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 - トリメチルシクロペンタ - 8 - エン - 1 - イル ) - 4 - ヘキセン - 8 - オール、(I) - 2 の合成。

イランイラン	10
ヒドロキシシトロネラール	290
ベンジルアセテート	20
アニスアルデヒド	20
アブソリュートジャスミン	20
フェニルエチルアルコール	278
アニスアルコール	80

上記組成物 100 g に 2 - メチル - 5 - ( 2 , 2 , 3 - トリメチルシクロペンタ - 8 - エン - 1 - イル ) - 8 - ペンテン - 2 - オール 10 g を混合し香気組成物を製造した。このものの香気は、甘味のある香気を有し、且つ優れた持続性を有する新規なリラタイプの新規な調合香料が得られた。ほぼ同様の結果が 4 - ( 2 , 2 , 3 - トリメチル - 8 - シクロペンタ - 1 - イル ) - 2 - ブテン - 1 - オール、8 - エチル - 6 - ( 2 , 2 , 3 - ト

リメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)-  
4-ヘキセン-8-オールを用いることによつて  
得られた。

## 実施例 6

ブーケタイプの香気組成物を下記の各成分(重  
量部)で混合することによつて製造した。

フェニルエチルアルコール	180
リナリルアセテート	80
ベルガモットシンセティック	40
セラニウム	50
ベンジルアセテート	60
ヘリオトロピン	80
ゲラニオール	110
ラベンダー	20
β-イオノン	100
アミルサリシレート	45
タービニルアセテート	185

(重量)を混合した。

アミルブチレート	20
ペンズアルデヒド	175
ブチルフオメート	10
シトロネロール	1
エチルブチレート	50
エチルバレレート	15
イソアミルプロピオネート	10
γ-ノナラクトン	5
オレンジエッセンシャルオイル	15
2-フェニル-1-プロピルブチレート	100
γ-ウンデカラクトン	8
バニリン	10
エタノール	586

計 1000

上記組成物1000gに2-メチル-5-(2,  
2,3-トリメチルシクロペンタ-8-エン-

シダーオイル	100
シトロネロール	50
	1000

上記組成物1000gに2-メチル-5-(2,  
2,8-トリメチルシクロペンタ-8-エン-  
1-イル)-8-ペンテン-2-オール5gを混  
合し香気組成物を製造した。このものの香気は、  
甘味のあるソフトな香気<sup>と</sup>有し、且つ優れた持続性  
を有する新規なブーケタイプの調合香料が得られ  
た。同様の結果が、4-(2,2,3-トリメチ  
ル-8-シクロペンタ-1-イル)-2-ブテン  
-1-オール、3-エチル-6-(2,2,3-  
トリメチルシクロペンタ-8-エン-1-イル)  
-4-ヘキセン-8-オールを使用することによ  
つて得られた。

## 実施例 7

プラム用香気香味組成分として下記の各成分

-1-イル)-8-ペンテン-2-オールを40  
g加えることによつて、プラムの香気及び香味成  
分として持続性を有する非常に優れた新規組成物  
が得られた。

特許出願人 長谷川香料株式会社

代理人 弁理士 小田島 平 吉



ほか1名